

⑩日本国特許庁
公開特許公報

⑪特許出願公開
昭53-14799

⑩Int. Cl.	識別記号	⑩日本分類	序内整理番号	⑩公開 昭和53年(1978)2月9日
C 08 G 18/06		26(6) G 011	7160-45	発明の数 1
C 08 G 18/14 //		25(1) D 58	7160-45	審査請求 未請求
C 08 L 75/04		26(5) G 12	7133-45	(全 14 頁)

⑩化学的に後架橋されたポリウレタン樹脂を製造する方法

⑩特 願 昭52-87901

⑩出 願 昭52(1977)7月23日

優先権主張 ⑩1976年7月24日⑩西ドイツ国

⑩P 2633457.6

⑩發明者 ヨハネス・ブラハク
ドイツ連邦共和国ケルン・アン
トレアスーグリフィウスーシュ
トラーセ7
同 クーノ・ヴァーグネル
ドイツ連邦共和国レーヴァーク
ーゼン・アム・キースベルク8

⑩發明者 ヤン・マツアーネツク
ドイツ連邦共和国ケルン・ヤー
コブーベーメーシュトラーセ12
ハンス・ペーテル・ミューレル
ドイツ連邦共和国レーヴァーク
ーゼン・ベルターフォン-ズツ
トネル-シュトラーセ40

⑩出願人 バイエル・アクチエンゲゼルシ
ヤフト
ドイツ連邦共和国レーヴァーク
ーゼン-バイエルヴエルク(番
地なし)

⑩代理人 弁理士 川原田幸 外1名
最終頁に続く

明細書

⑩発明の名称 化学的に後架橋されたポリウレタン樹脂を製造する方法

⑩特許請求の範囲

- (1) それ自身既知の
- (2) ガリソンシアート、
- (3) 充填剤を含有する高分子量ポリヒドロキシルおよび/またはポリアミノ化合物、
- (4) 耐候性剤および任意に
- 被覆剤、触媒および他の添加剤

から、架橋された弹性體状液状ポリウレタン樹脂を製造する方法において、用いられる高分子量ポリヒドロキシルおよび/またはポリアミノ化合物が、ホルムアルデヒドと架橋することができる充填剤粒子を含み、かつ充填剤を含む弹性ポリウレタンが、実質的に耐候性剤の停止の後、ホルムアルデヒドまたはホルムアルデヒド放出化合物と架橋することを特徴とする上記方法。

(2) 該充填剤がアミノプラスチックおよび/またはフェノニアストであり、該アミノプラスチックおよび

/またはフェノニアストがイカソムおよび/またはポリ尿素および/またはポリビドラゾジカルボンアミドを含有していてもよい特許請求の範囲に記載した方法。

(3) 该ホルムアルデヒド放出化合物が、メラミン、尿素、チオ尿素、アルキレン尿素、アセチレンジ尿素または酰アミドのメチニールエーテル、または2個またはそれ以上のメチロールエーテル基を含有する成合体または共合合体である特許請求の範囲/ないし2のいずれかに記載した方法。

(4) ホルムアルデヒドまたはホルムアルデヒド放出化合物の量が、充填剤を含有するポリヒドロキシルおよび/またはポリアミノ化合物の量に基づいて、重量で0.001から1.0%である特許請求の範囲/ないし2のいずれかに記載した方法。

(5) ホルムアルデヒドまたはホルムアルデヒド放出化合物の量が、充填剤を含有するポリヒドロキシルおよび/またはポリアミノ化合物の量に基づいて、重量で0.001から1.0%である特許請求の範囲/ないし2のいずれかに記載した方法。

(6) ホルムアルデヒドまたはホルムアルデヒド放出化合物の量が、充填剤を含有するポリヒドロ

チルおよび/またはポリアミノ化合物の量に基づいて、重量で0.0%から/多にある特許請求の範囲に記載した方法。

(7) 跡ガリヒドロキシルまたはポリアミノ化合物が、半径のないし16,000の分子量を有する特許請求の範囲に記載した方法。

(8) 脂肪酸が、反応射出成形法により製造される特許請求の範囲にないし(7)のいずれかに記載した方法。

より明確な説明

本発明は、向上した機械的性質を有する低密度弾性ポリウレタン樹脂を製造する方法に関する。性質の向上は、本発明に従いカルムアルデヒドまたはホルムアルデヒド放出化合物を用い、エラストマーを化学的後処理することにより得られる。

ポリイソシアネートは、低分子量ポリオールおよび/またはポリアミンのような網目形成剤と同様に、ポリエステル、ポリエーテルまたはポリカーボキシートのような高分子量ポリオールおよび/

ル化合物を、出発物質中に含むさせることにより得られる。この種の方法は、たとえば、ドイツ公開明細書第1,767,856号、同第201,4385号、同第23241,34号および同第2,223,984号、および米国特許明細書第2,993,013号および同第3,869,941号に記載されている。

しかしながら、これらの改良された合成樹脂においてさえ該ポリウレタンが接觸の应力下で彈性、特に強度を永久のびにおいて保ましくないそれを示す傾向は、依然存続する欠点である。この理由のため、このようなくわりウレタン樹脂はタイヤとしての使用に全く適ましくなく、例えば離心力が該化合物の構造を進行的にゆるめ、その結果タイヤは最終的に剥けることになる。

ポリウレタンがクリープするとの理ましくない傾向を克服する明白な操作として、化学的柔軟度を増加することによる、例えばイソシアネートの過剰の使用または三官能出発成分の使用によるものがある。しかしながら、柔軟度の増加はポリウ

特開昭53-14799(2)

またはポリアミンと、任意に水、膨張剤、触媒、乳化剤、安定剤、および充填剤および樹脂のような他の助剤を存在させて反応させ、用いられる方式により、種々の高分子量ポリウレタンまたはポリ異構樹脂を製造することができ、得られた生成物はそれらの性質に従い、エラストマー、泡入樹脂、油または接着剤としての使用に適することが知られている。

得られた生成物のすべてにおいて、その物理的性質は、第一にいわゆる「硬セグメント」

("hard segments") (ウレタンまたは尿素基のプロック) により、第二に「軟セグメント」("soft segments") (高分子量ポリオールまたはポリアミンの構造) により決定される。通常の出発成分から製造されるポリウレタン樹脂の機械的性質、たとえば引張り強度、破断点伸び、弹性、および圧縮抵抗は、多くの目的に不満足である。実質的向上が、一般に種々の合成樹脂(或合体、重合体またはポリイソシアネート並附加生成物)が微粒状で分散している高分子量ポリヒドロキシ

レタンの強度の既に増加を伴ない、このことは引張り強度、寸法安定度および破断点伸びの著しい低下に現われる。さらに、多官能出発化合物からのブレンドポリマーの製造は、粘度の既に上昇およびしばしばは凝固も伴なう。

今、驚くべきことに、カルムアルデヒドと接觸できる光楕円型を含むする彈性ポリウレタンが、ホルムアルデヒドまたはカルムアルデヒド放出化合物を用いる化学的後処理の処理を受けるとき、それらが上記の欠点のすべてを有しない合成樹脂を生じることが見見られた。しかしながら、重要をことは、ホルムアルデヒドとのとの化学的後処理は、繩接延長反応の後(即ち硬セグメントの生成後)でのみ生じることである。これは、架橋剤を船底延長剤の既での添加するか、あるいは船底延長反応の停止後熱を加熱しながら加熱することによりホルムアルデヒドが放出されるマスクドホルムアルデヒド化合物を用いるかにより一層容易に達成することができる。

本発明は、かくしてそれ自体既知の

(a) ポリイソシアネート
 (b) 光環剤を含有する高分子量ポリヒドロキシル
 および／またはポリアミノ化合物、

(c) 鋼鉄延長剤および任意に、

(d) 脱脂油、触媒および他の添加剤

から、硝酸海綿状の鋼鉄された揮発性リウレタン樹脂を製造する方法において、ホルムアルデヒドと反応することができる光環剤粒子を含有する高分子量ポリヒドロキシルおよび／またはポリアミノ化合物を用い、かつ光環剤を含有する該樹脂ポリウレタンが、ホルムアルデヒドまたはホルムアルデヒド放出化合物と、主に鋼鉄延長反応が完了した後、熟成することを特徴とする上記方法に関する。

本発明に從い用いられる光環剤は、好ましくはアミノプラスチックおよび／またはエノプラスチックであり、それらはイオン基および／またはポリ尿素および／またはポリヒドロゾジカルボンアミドを含有しててもよい。

本方法で得られる新規なニラストマーは、優秀

特開昭53-1479913
 を物理的性質、向上した耐水分解性および永久機械应力下で大きく減少した伸びにより特徴づけられる。

用いられるホルムアルデヒド供与体は、好ましくはメラミンのメチロールエーテル、好ましくはトリ-およびヘキサメテロールエーテル、および尿素、オオ尿素、アルキレン尿素およびアセチレンジ尿素、アミドのメチロールエーテル、メチコールエーテル基を含有する複合体および共連合体、好ましくは、アクリル酸アミドの重合体および共連合体、さらにパラホルムアルデヒドあるいはトリオキサンである。

原則として、昇温において反応性アルデヒドあるいはケト基を効率的に放出することができる化合物ないしれも本発明の目的に適合する。

本発明に從い用いられるホルムアルデヒド（あるいはホルムアルデヒド放出化合物）の量は、一般に光環剤を含有するポリヒドロキシルおよび／またはポリアミノ化合物の量に基づいて、重量で0.001から10%、好ましくは重量で0.01%

から多、最も好ましくは重量で0.05から0.5%である。

本発明に從い出発成分として用いられるポリイソシアネートは、脂肪族、脂環式、アリール脂肪族、芳香族あるいは複雑構造式ポリイソシアネートであつてよく、例えばユスヌス・リーピクス・アナーレン・デア・フェッキー（Justus Liebigs Annalen der Chemie, W. Sieffken）562、第75頁ないし第136頁に記載されているもの、例えばニタレンジイソシアネート；テトラメチレン-1,4-ジイソシアネート；ヘキサメチレン-1,6-ジイソシアネート；ドデカン-1,12-ジイソシアネート；シクロブタン-1,3-ジイソシアネート；シクロヘキサン-1,3-および-1,6-ジイソシアネート、およびこれらの異性体のいかなる混合物；-1-イソシアナト-3,5-オ-トリメチル-5-イソシアナトメチルシロヘキサン（独国公告昭明書第1202785号および米国特許明細書第3401190号）；ヘキサヒドロトリレン-2,4-ジイソシアネートおよび-2,6-

-ジイソシアネートおよびこれらの中性体のいかなる混合物；ヘキサヒドロフエニレン-1,3-ジイソシアネートおよび／または-1,6-ジイソシアネート；ペルヒドロジフェニルメタン-2,4-ジイソシアネートおよび／または-1,6-ジイソシアネート；フニニレン-1,3-ジイソシアネートおよび-1,4-ジイソシアネート；トリレン-2,4-ジイソシアネートおよび-2,6-ヴィソクアネートおよびこれらの異性体のいかなる混合物、ジフニニルメタン-2,4-ヴィソクアネートおよび／または-1,6-ジイソシアネート；ナフタリン-1,5-ジイソシアネート；トリフェニルメタン-4,4'-トリイソシアネート；アニリン／ホルムアルデヒド組合後ホスゲン化し得られる、例えば英國特許明細書第874430号および同第848671号に記載されているポリフェニル-ポリメチレンポリイソシアネート；米国特許明細書第3454606号による3-および4-イソシアナトフェュルースルホニルイソシアネート；例えば米国特許明細書第3277138号に記載

されているペルクロル化アリールポリイソシアネート；米国特許明細書第3,321,628号に記載されているカルボジイミド基を有するポリイソシアネート；米国特許明細書第3,492,330号に記載されている樹脂のジイソシアネート；たとえば米国特許明細書第3,948,900号、ペルギー国特許明細書第7,616,267号およびオランダ公会社特許明細書第7,023,247号に記載されているアロフアキート基を有するポリイソシアネート；たとえば米国特許明細書第3,001,973号、米国特許明細書第1,023,789号、同第1,222,067号および同第1,027,396号および米国公開明細書第1,929,034号および同第2,004,048号に記載されているイソシアヌレート基を有するポリイソシアネート；たとえばペルギー国特許明細書第7,522,401号または米国特許明細書第3,394,164号に記載されているウレタン基を有するポリイソシアネート；米国特許明細書第1,230,776号によるアシル化尿素基を有するポリイソシアネート；例えば米国特

きる。

一般に、トリレン-2,4-ジイソシアネートおよび-2,6-ジイソシアネートおよびこれらの異性体のいかなる混合物（「TDI」）のようす商業的に市販に得られるポリイソシアネート；アセトニルムアフルデヒド結合換ホスゲン化することにより製造される樹脂のポリアエーテル-ポリメチレン-ポリイソシアネート（「粗製HDI」）およびカルボジイミド基、ウレタン基、アロフアキート基、イソシアヌレート基、尿素基、あるいはビューレフト基を含有するポリイソシアネート（「改質ポリイソシアネート」）を用いることが特に好ましい。

本発明に従い用いられる成分は、一般に400ないし1,600の分子量を有し、かつイソシアネートと反応することができる水素原子を少なくとも2個有する化合物である。これらの化合物は、アミノ、フェールまたはカルボキシル基を含有してもよいが、好ましくはガリビドロキシル化合物、特に2から5個のヒドロキシル基を有し、物質800から1,0,000そして好ましくは1,000

特開昭53-14739(4)
特明細書第3,246,057号および同第3,201,372号および英國特許明細書第889,050号に記載されているビューレフト基を有するポリイソシアネート；たとえば米国特許明細書第3,654,106号に記載されているテロ塗合反応により製造されたポリイソシアネート；たとえば米国特許明細書第9,654,747号および同第1,072,956号；米国特許明細書第3,567,763号および米国特許明細書第1,231,688号に記載されているエステル基を有するポリイソシアネート；米国特許明細書第1,072,385号による上記イソシアネートとアセタールとの反応生成物および米国特許明細書第3,455,588号による高分子量脂肪酸基を含有するポリイソシアネート。

イソシアネートの商業的製造から得られ、かつ依然イソシアネート基を有する高留残率もまた任意に上記ポリイソシアネートの1倍またはそれ以上の溶液として用いてよい。上記ポリイソシアネートのいかなる混合物もまた用いることができる。

から6000の分子量を有する化合物、例えば均質および海綿状同ポリウレタンの製造のためにそれ自身既知の機能の少なくとも2個、一般に2ないし3個、しかし好ましくは2ないし5個のヒドロキシル基を有するポリニステル、ポリエーテル、ポリオエーテル、ポリアセタール、ポリカーボネートおよびポリエステルアミドである。二官能化合物が特に好ましい。

2個またはそれ以上のヒドロキシル基を有する過当をガリエステルは、例えば多価、好ましくは二価のアルコール（三価のアルコールを加えてもよい）と多価、好ましくは二価のカルボン酸との反応生成物である。過量ガリカルボン酸の代りに対応するガリカルボン酸無水物あるいは低級アルコールの対応するポリカルボン酸エステルあるいはそれらの混合物を酸ポリエステルを製造するのに用いてよい。種ガリカルボン酸は、脂肪族、脂環式、芳香族および/または複素環式であつてもよく、そしてそれらは例えばハロゲン原子によつて置換され、および/または不饱和であつても

よい。

下記のものが例として挙げられる：ロハク酸；アジピン酸；スペリン酸；アゼライン酸；セバシン酸；タル酸；イソタル酸；トリメリット酸；タル酸無水物；テトラヒドロタル酸無水物；ヘキサヒドロタル酸無水物；テトラクロロタル酸無水物；エンドメチレンテトラヒドロタル酸無水物；グルタル酸無水物；マレイン酸、マレイン酸無水物；スマル酸；オレイン酸のような脂肪酸の二量体および三量体；脂肪酸单量体と混合してもよい；ジメチルテレフタレートおよびテレタル酸-ビス-グリコールエステル。下記のものが適当な多価アルコールの例である：エチレンジラコール；プロピレンジラコール-（1,2）および-（1,3）；ブチレンジラコール-（1,4）および-（2,3）；ヘキサンジオール-（1,6）；オクタンジオール-（1,8）；ネオペンチルグリコール；シクロヘキサンジメタノール-（1,4）-ビス-ヒドロキシ-メチルシクロヘキサン-1-メチル-1,3-ブロパンジオール、ダリセロール）

はエピクロロヒドリンのようなエポキサイドを、たとえば三ツ化ホウ素の存在下で各々単独で、あるいはこれらのエポキサイドを混合物としてまたは順次に、水、アルコール、アンモニアまたはアミンのようを反応性水素原子を有する出発成分、たとえばエチレンジラコール、プロピレンジラコール-（1,3）または-（1,2）、トリメチロールプロパン、 α,β -ジヒドロキシジエニルプロパン、アーリン、エタノールアミン、あるいはエチレンジアミンに添加し混合することにより製造される。難燃ボリエーテルもまた本発明に従い用いてよく、それらはたとえば独國公告明細書第ノノケルダタガ号および同第ノロ六ナタガ号に記載されている。多くの場合、主に第一ヒドロキシル基（ボリエーテル中に存在するヒドロキシル基のすべてに基づいて収量で90%まで）を含有するボリエーテルを用いることが好ましい。ビニル化合物で改質されたボリエーテル、たとえばボリエーテルの存在下でステレンまたはアクリロニトリルの混合により得られる化合物（米国特許明細

特第53-34799号

トリメチロールプロパン；ヘキサントリオール-（1,2,6）；ブタントリオール-（1,3,5）；トリメチロールエタン；ベンタエリトリクト；キュウソト；マンニント、およびソルビット；メチルグリコシド；ジエテレンジリコール；トリエチレングリコール；テトクニテレンジリコール；ボリエテレンジリコール；ジアコビレンジリコール；ガリブコビレンジリコール；ジブチレンジリコールおよびボリブチレンジリコール。該ガリエステルは、カカルキシル末端基部を含有してもよい。 α -カブロラクトンのようなラクトンのガリエステルあるいは α -ヒドロキシカプロン酸のようなヒドロキシカルバン酸のガリニステルもまた用いてよい。

本発明に従い用いられる少なくとも2個、一般にみないしき、そして好ましくはみないしき間のヒドロキシル基を有するボリエーテルは、それ自身既知であり、そして例えばエチレンオキサイド、プロピレンオキサイド、ブチレンオキサイド、ナトリヒドロフラン、ステレンオキサイドあるいは

書第9383351号、同第3304273号、同第3523095号および同第3110695号および独國特許明細書第ノノケルダタガ号）もまたヒドロキシル基を有するガリブタジエンと同様結合する。

該ガリオエーテル中で特に挙げられるものとしては、 α オジグリコール單段でおよび／または他のグリコール、ジカルボン酸、ホルムアルデヒド、アミノカルボン酸、またはアミノアルコールと反応させて得られる結合生成物がある。得られる生成物は、共成分に依りガリオエーテル、ガリオエーテルエステル、またはガリオエーテルエステルアミドである。

適当なボリアセタールは、たとえばジエテレンジラコールヘトリエチレンジラコール、 α,β -ジオキシエトキシジエニルジメチルメタン、ヘキサンジオールのようなグラコールとホルムアルデヒドから製造される化合物がある。

本発明の目的に適合するボリアセタールは、調合アセタールの混合により製造されたものでもよ

。

用いられる又個またはそれ以上のヒドロキシル基を有するポリカーボネートは、それ自体既知の種類のもの、例えばプロパンジオール-(1,3)、ブタンジオール-(1,4)および/またはヘキサンジオール-(1,6)、ジエテレングリコール、トリニテレングリコールまたはアトラニテレングリコールのようなジオールと、ジアリールカーボネート、たとえばジフェニルカーボネートあるいはホスゲンと反応させて製造されるものでもよい。

適当なポリエステルアミドおよびポリアミドは、たとえば多価飽和および不飽和カルボン酸またはそれらの無水物と、多価飽和および不飽和アミノアルコール、ジアミン、ポリアミンおよびそれらの混合物とから製造されるとして液状の結合物である。

ウレタンまたは尿素等をすでに含有しているポリヒドロキシル化合物、および装置または未改質のヒマシ油、炭化物または漆粉のような天然または

とも2個含むし、かつ800から10,000の分子量を有する上記化合物の混合物、例えばポリエーテルとポリエステルとの混合物も、無効用いてよい。

本発明に従い用いられる難燃性剤は、32から400の分子量を有し、かつインシアネットと反応できる水素原子を少くとも2個有する化合物でもよい。これらの化合物は、ヒドロキシル基および/またはアミノ基および/またはテオール基および/またはカルボキシル基、好ましくはヒドロキシル基および/またはアミノ基を含むし、かつ難燃性剤または架橋剤として作用する化合物であることも理解される。これらの化合物は、一般にイソシアネットと反応できる水素原子を少くとも2個有している。下記のものは、これらの化合物の例である：エテレングリコール、ブロビレングリコール-(1,2)および-(1,3)、ブタレングリコール-(1,4)および-(1,3)、ベントンジオール-(1,5)、ヘキサンジオール-

券554553-14799 (6)
リオールもまた用いてよい。アルキレンオキサイドとフェノールカルムアルデヒド樹脂との付加生成物、あるいはアルキレンオキサイドと尿素カルムアルデヒド樹脂との付加生成物もまた、本発明の目的に適合する。

本発明に従い用いられるこれらの化合物の代表的なものは、たとえばハイゼリマース第16巻("High Polyaeres, Vol. XV")、「ポリウレタンズ、ケミストリーアンドテクノロジー」第1巻("Polyurethanes, Chemistry and Technology", Saunders-Frisch, Interscience Publishing, New York, London, Volume I, 1962)第3,2~42頁および第54~56頁、および第2巻("Volume II, 1964")第5~6頁および第198~199頁、およびタンストットフーハンドブック第7巻("Kunststoff-Handbuch, Volume 9, Vieweg-Büchlein, Carl-Hanser-Verlag, Munich, 1966")の例えば第45頁を以て第71頁に記載されている。

イソシアネットと反応できる水素原子を少なく

(1,6)、オクタンジオール-(1,8)、ホオベンチルグリコール、1,4-ビス-ヒドロキシメチル-シクロヘキサン、2-メチル-1,3-ブロバンジオール、グリセロール、トリメチロールプロパン、ヘキサンジオール-(1,2,6)、トライチオールエタン、ベンタエリトリクト、キニット、マンニントおよびソルビット、ジエテレングリコール、トリエテレングリコール、テトラエテレングリコール、400までの分子量を有するポリエチレンジオール、ジプロピレングリコール、600までの分子量を有するポリプロピレンジオール、ジオキサンジオール、400までの分子量を有するポリブチレンジオール、4,4'-ジヒドロキシ-ジフェニルプロパン、ジヒドロキシメチルハイドロキシン、エタノールアミン、ジエタノールアミン、トリエタノールアミン、3-アミノブロバノール。

本発明の目的に適合する脂肪族ジアミンは、たとえばエチレンジアミン、テトラメチレン-1,4-ジアミン、ウンデカメチレン-1,11-ジアミ

ン、ドデカメチレン-1,1'2-ジアミンおよびそれらの混合物、1-アミノ-3,3,3-トリメチル-2-アミノメチルシクロヘキサン、ヘキサヒドロトリレン-2,4-および-2,6-ジアミンおよびそれらの混合物、ペルヒドロ-2,4'-および-4,4'-ジアミノ-ジフェニルメタン、2-チシリレンジアミン、ビス-(3-アミノプロピル)-メチルアミン等がある。ヒドラシン、およびメチルヒドラシン、3,3'-ジメチルヒドラシンおよびそれらの同族体のような置換ヒドラシン、さらに酸ジヒドラジドもまた、本発明に從い用いられる。酸ジヒドラジドは、たとえばカルボヒドラジド、シユク酸ジヒドラジド、マロン酸、コハク酸、タルタル酸、アジピン酸、2-メチルアジピン酸、セバシン酸、ヒドロアクリル酸およびテレファル酸のヒドラジド、2-セミカルバゾド-ブロビカン酸ヒドラジドのようなセミカルバゾド-アルキレンヒドラジド(特許公開明細書第1770591号)、2-セミカルバゾド-エカル-カルバゾン酸エステルのようなセミカルバゾド-アルキレン

カルバゾン酸エステル(特許公開明細書第1918304号)、あるいは生タ-アミノニセミカルバゾドカーボネートのようなアミノ-セミカルバゾド化合物(特許公開明細書第1902931号)。

通常本芳香族ジアミンの例は、特許公開明細書第2040644号および同第2160590号によるビス-アントラニル酸エステル、特許公開明細書第2035900号による3,5-および2,4-ジアミノ安息香酸エステル、特許公開明細書第1803635号、同第2040650号および同第2160389号に記載のエステル基を有するジアミン；3,3'-ジクロロ-4,4'-ジアミノ-ジフェニルメタンおよび4,4'-ジアミノジフェニルジスルファイド。

もし、本発明の好ましい変化に従い、反応新出酢酸法を用いるならば、高い反応性の芳香族ジアミンを縮長緩衝剤として用いられる。これらは、たとえばトリアレンジアミン、ジフェニルメチルジアミンおよびアルキル化フェニレンジアミンある

いはジフェニルメタンジアミンがある。この種の化合物は、たとえば特許公開明細書第2622251号に記載されている。

本発明に従い用いられる縮長緩衝剤は、2-メルカプト-3-,アミノプロパン、グリシン、アラニン、バリン、セリンおよびリジンのような飽和または不飽和アミノ酸、およびロヘク酸、アジピン酸、タルタル酸、2-ヒドロキシアクリル酸および2-アミノフタル酸のような飽和または不飽和ジカルボン酸のような化合物がある。

イソシアネートとの反応において單官能性である化合物は、いわゆる脂封剤として、酰ガリウム酸分に着目して、重量で0.01から10%の割合で用いてもよい。この種の單官能化合物は、例えばブチルアミンおよびジブチルアミン、オクチルアミン、ステアリルアミン、2-メチルステアリルアミン、ビロリダン、ビペリジンおよびシクロヘキシルアミンのようなモノアミン、ブタノール、2-エチルヘキサノール、オクタノール、ドデカノール、他のアミルアルコール、シ

クロヘキサノールおよびエチレングリコールモノエチルエーテルのようなモノアルコールがある。

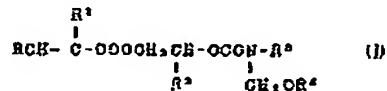
すでに記載したように、本発明に必須を要する、イソシアネート基と反応できる基を有するまたはそれ以上有する高分子量化合物(一般に、ポリヒドロキシルおよび/またはポリアミノ化合物)が、細かく分散された形または溶解された形で、ホルムアルデヒドと反応できる重付加物または環結合物を含有し、かつ脱離付加物または環結合物が任意にイオン基を含有していることである。この種の複雑ポリヒドロキシル化合物は、別表2ガリインシアネート(例えば上記の化合物)とアンモニアおよび/または上記の縮長緩衝剤と放^{上記}ヒドロキシル化合物中でその場において反応する^{上記}より、容易に得ることができる。この種の方法はすでに、例えば特許公開明細書第1168075号および同第1260142号および特許公開明細書第2423984号、同第2313815号、同第2550796号、同第2550797号、同第2550833号および同第2550863号

に記載されている。フェノープラストおよび/またはアミノプラスト分散液を、欧国公開明細書第2324134号および同第2512385号に記載されているようにポリヒドロキシル化合物中でその場の反応により同様な方法で処理してもよい。その代りに、カルムアルデヒドと反応できる重合体の分散液と、イソシアネートと反応する基を含有する高分子化合物とを混合し、次いで水を緩混合物から除去してもよい。この種の方法は、独国公開明細書第2550860号および米国特許第3869413号に記載されている。

すでに記載したように、本発明の特徴性である充填剤は、好ましくはアミノプラスト、フェノープラスト、ポリヒドロソブカルボンアミドおよびがり原液である。すでにメチロール基を含有している充填剤、~~れていてもよい~~これらは、高分子量ポリヒドロキシルまたはポリアミノ化合物中に、独国公開明細書第2550860号あるいは米国特許第3869413号に記載されている方法により導入される)は、カルムアルデ

ヒド化合物として作用し、かつ充填剤をさらに処理する必要がないので無効用いてよい。例としてビニル单體および屈和ウレタンまたはビスウレタンのヨ-メチロール化合物または好ましくはヨ-メチロール-アルキルエーテルの共重合体がある。

特に適当な緩衝成分は、一般式1



(式中、

R^1 は水素またはメタル、

R^2 は水素、メタル、または基 $-\text{CH}_2\text{COOCH}_2\text{CH}_2\text{COO}-\text{R}^5$

R^3 は水素、メタル、アエニルまたは $-\text{OB}_2\text{Cl}$ のようなハロアルキル、

R^4 は水素または直鎖または分枝鎖 C_{1-4} -アルキル基、好ましくは C_{1-4} -アルキル基、シクロアルキル基、好ましくね6個の炭素原子を有するもの、またはアエニル基に置換されていても

よい)および

R^5 は水素、直鎖または分枝鎖 C_{1-4} -アルキル基、好ましくはメタル、または式

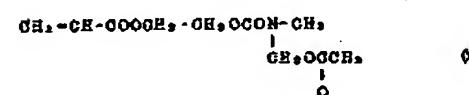
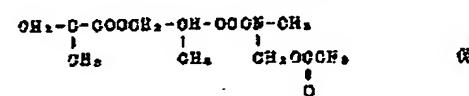
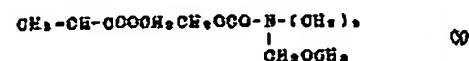
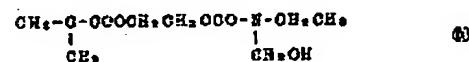
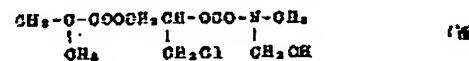
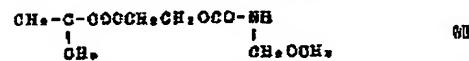
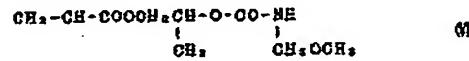
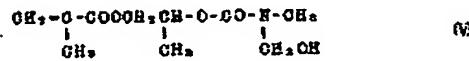
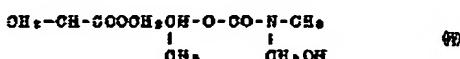
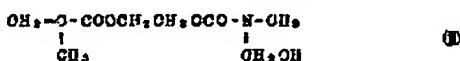
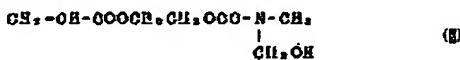


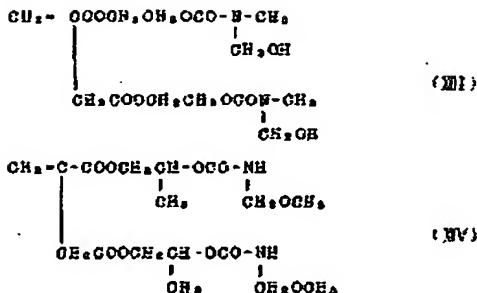
(式中、 R^6 は直鎖または分枝鎖 C_{1-4} -アルキル基、好ましくは $\text{C}_2\text{-C}_4$ アルキル基を表わす)の基

を表わす)

の不飽和ウレタンまたはビスウレタンのヨ-メチロール化合物または対応するアルキルユーテルまたはアルキルニステルである。

次のものは、特に好ましい不飽和ヨ-メチロール化合物の例である:





記載したこのような不飽和モノマーまたはビス・ウレタンのヨウメチロール化合物の組合は既知である。たとえば不飽和カルボン酸のヒドロキシアルカルエステルとイソシアネートとの反応で既に不飽和ウレタンをつくり、次いでカルムアルデヒドと反応させたヨウメチロール化合物を生成させることにより行なわれる。化学的に一層小さい反応性のヨウメチロールアルカルエーテルまたはエステルは、既ヨウメチロール化合物を第一アルコールと塩化水素酸の存在下で反応させるか、ある

よく、水素または C_1-C_2 -アルキル、
 R^{11} は直鎖または分岐鎖 C_1-C_n -アルキル基、
 好ましくは C_2-C_6 アルキル基、 R^{12} は水素または直
 鎖または分岐鎖 C_1-C_6 アルキル基または式
 $\text{O}-\text{R}^{13}$

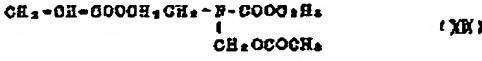
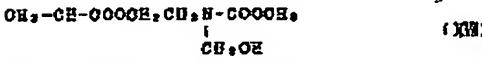
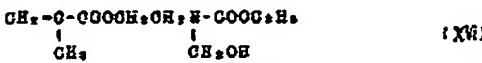
O

(式中、 R^1 は C_1-C_6 アルキル基、好ましくは
 C_1-C_6 アルキル基を表わす)

の基および

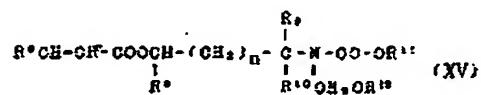
ヨウメチロール基 (あるいはヨウメチロール)

下記のものは、このような不飽和ヨウメチロール化合物の例である：



特許昭53-14799 (9)
 いは塩酸水溶液と反応させることにより製造される。
 たとえば式 IV、V、VI および VII の化合物は、不飽和カルボン酸エステルのヒドロキシアルカルエステルとメトキシメチルイソシアネートとの反応により製造される。

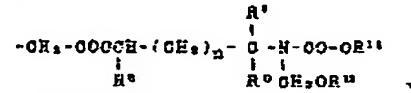
不飽和カルボン酸のウレタン含有誘導体のヨウメチロール化合物を表わす適當なヨウメチロール化合物の今一つのグループは、一般式 XV に相当する。



(式中、

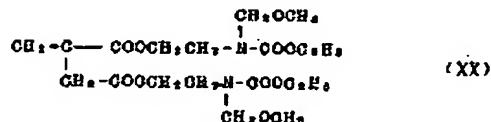
R^1 は水素またはメチル、

R^1 は水素、メチルまたは羟基



R^1 は水素またはメチル、

R^1 および R^{11} は同じであつても異なつても



一般式 XV の不飽和ヨウメチロール化合物は、文献 (特許明細書第 1018039 号) で知られる不飽和ニステルイソシアネートとアルコールとを反応させ、不飽和エステルウレタンを製造し、次いでカルムアルデヒドとの反応により相当するヨウメチロール化合物を得ることにより製造される。化学的に反応性の一層小さいヨウメチロールアルカルエーテルまたはエステルは、既ヨウメチロール化合物と第一アルコールとを既の存在で反応させるか、あるいは既酵母水溶液、好ましくは酵母水溶液と反応させることにより製造される。

本発明に従い、カルムアルデヒドと架橋できまい混合充填剤 (例えは、天然または合成ゴム、ポリエチレン、ポリクロロブレン、ポリビニルクロライド、ポリアシレートおよびステレン、ブタジエンおよびアクリロニトリルの共重合体およびグ

ラフト共重合体)もちろん、ホルムアルデヒド(交联剤の全量に基づいて、重量で約ないし70%、好ましくは重量で約ないし50%の割合で)と架橋できる交联剤に添加して用いてもよい。インシフタートとの反応性がある基を有するとのようを改変高分子量化合物の製造もまた、上記の実験に記載されている。

架橋できる交联剤粒子の分散液は、好ましくは分散液として高分子量ポリヒドロキシル化合物中で最も好ましくはポリエーテルポリオール中で製造される。このような分散液は、高濃度の形(重量で約20%までの固体含有率)で上記の方法により製造することができるので、それらは、もし吸むなら、インシアネット反応可能な水素原子を有する上記の種類の他の高分子量化合物を用い、所造の固体含有量まで稀釈してもよい。その代りに、分散液として用いられるポリヒドロキシル化合物の一端または全部を、たとえばイソト酸無水物との反応により、アミノ基を有する高分子量化合物に変化させてよい。この種の製造は、

エチリデンクロライド、ビニリデンクロライド、モノアクオロトリクロロメタン、クロロジフルオロメタン、およびシクロロジフルオロメタンのようなハロゲン置換アルカン、さらにブタン、ヘキサン、ヘプタンおよびジエチルエーテルがある。膨張剤の効果は、室温より高い温度で分散し凝聚のようを気体を放出する化合物、例えばアゾイソ酸無ニトリルのようなアゾ化合物を添加することによつても得ることができる。さらに膨張剤の例および膨張剤の使用は、クンストストゥッフ・ハンドブック第7巻(Kunststoff-Handbuch, Volume IV, Vieweg-Blücher, Carl-Hanser-Verlag, Munich, 1966)のたとえば第108頁と第109頁、第463頁ないし第465頁および第507頁ないし第510頁に記載されている。

触媒もまた、本発明に従いしばしば用いられる。添加される触媒は、それ自体知られているものでよく、たとえばトリエチルアミン、トリアチルアミン、ジ-メチルモルホリン、ジ-スチルモルホリン、ジ-ココモルホリン、ジ-ジ-ジ-テトラメチ

特許昭53-14799(10)

たとえば特許公開明細書第2017432号:同第2160390号および同第2619840号に記載されている。

本発明のポリイソシアネット塗付加処理のため被用成分として用いられる交联剤およびイソシアネット反応性基を有する高分子量化合物は、ホルムアルデヒドと架橋できる重合体および任意に、ホルムアルデヒドと架橋できない重合体からなる固体分を重量で約ないし70%、好ましくは重量で約ないし30%有している。

本発明に従い製造される塗成物は、好ましくは、使用(たとえば靴底または自動車用タイヤ)において激しい材料磨耗を受ける成形製品用の均質ポリウレタンエラストマーである。機械的に高品質の架橋ポリウレタンホームもまた、本発明の方法の原理に従い製造することができる。

本発明に従い、水および/または揮発する有機物質を膨胀剤として用いてもよい。適当な有機膨脹剤には、たとえばアセトン、エテルアセテートおよびメチレンクロライド、クロロホルム、

ル-エチレンジアミン、N,N-ジアザビンクロ-1,2,2,2)-オクタン、ジ-メチル-ジ-ジメチルアミノエチル-ビペラジン、N,N-ジメチルベンジルアミン、ビス-(N,N-ジエチル-アミノエチル)-アジベート、N,N-ジエチルベンジルアミン、ベンタメチル-ジエチレン-トリアミン、N,N-ジメチルシクロヘキシルアミン、N,N,N',N'-テトラメチル-1,3-ブタンジアミン、N,N-ジメチル-1-フェニルエチルアミン、1,2-ジメチルイミダゾールおよび2-メチルイミダゾールのような第3アミン。ジメチルアミンのような第二アミンと、アルデヒド好ましくはホルムアルデヒド、またはアセトン、メチルエチルケトンまたはシクロヘキサンのようなケトン、およびエノール、ノニルエスノール、またはビスエノールのようなエノール類から得られるそれ自身認知のマンニッヒ塩基もまた、触媒として用いてよい。

イソシアネット基と反応する水素原子を有する第三アミンからなる触媒の例は、トリエタノール

アミン、トリイソブロパノールアミン、ジ-メチル-ジエタノールアミン、ジ-エカル-ジエタノールアミン、ジジメチルエタノールアミン、およびプロピレンオキサイドおよび/またはエチレンオキサイドのようなアルキレンオキサイドとそれらの反応生成物。

例えば米国特許明細書第1,229,290号(米国特許明細書第2,620,922号に對応)に記載の炭素-塩素結合を有するシラアミン、例えば2,2,4-トリメチル-2-シラモルホリンまたは1,3-ジエチルアミノメチル-テトラメチル-ジシロキサンもまた、触媒として用いてよい。

テトラアルキルアンモニウムヒドロキサイドのような強基性空堿化物、ナトリウムヒドロキサイドのようなアルカリ金属ヒドロキサイド、ナトリウムフェノラートのようなアルカリ金属フェノラート、およびナトリウムメテラートのようなアルカリ金属アルコラートもまた、触媒として用いてよい。ヘキサヒドロトリアゼンもまた適當な触媒である。

量で約0.001と10%の間の量で用いられる。乳化剤および気泡安定剤のような表面活性添加剤もまた、本発明に従い用いてよい。過酸化物は、たとえばリシノール酸スルホネートのナトリウム塩、あるいはオレイン酸ジエチルアミンまたはステアリン酸ジエタノールアミンのような脂肪酸とアミンとの塩。ドデシルベンゼンスルホン酸またはジナフタルメタンジスルホン酸のようなスルホン酸、またはリシノール酸のような脂肪酸あるいは高分子量脂肪酸のアルカリ金属またはアンモニウム塩もまた、表面活性添加剤として用いてよい。

適当な気泡安定剤は、特にガリエーテルシロキサン、および特に水溶性のもの。これらの化合物は一般に、エチレンオキサイドとプロピレンオキサイドとの共聚合体に結合したポリジメチルシロキサン塩を有している。この種の気泡安定剤は、たとえば米国特許明細書第2,832,748号、同第2,917,480号および同第3,629,908号に記載されている。

特開昭53-14799(1)
有機金属化合物、特に有機錫化合物もまた、本発明に従い触媒として用いてよい。

用いられる有機錫化合物は、好ましくは錫(IV)セテート、錫(IV)オクトエート、錫(IV)エチルヘキシエートおよび錫(IV)ラクレートのようなカルボン酸の錫(IV)塩およびリグニアル錫オキサイド、ジブチル錫ジクライド、ジブチル錫ジアセテート、ジブチル錫ジテカレート、ジブチル錫マレニートまたはジオクタル錫ジアセテートのような錫化合物である。上記の触媒はすべて、母液混合物として用いてよい。

本発明に従い用いられる触媒のそのほかの例および該触媒の活性に関する詳細は、ケンストットンフ・ハンドブック第7巻(Kunststoff-Handbuch, Volume VII, Vieweg-Höchtl, Carl-Hanser-Verlag, Munich, 1966)のたとえば第96頁ないし第102頁に記載されている。

該触媒は、分子量4,000から16,000を有し、かつワインシーケートと反応できる水素原子を少なくとも2個有する化合物の量に基づいて、一般に

本発明に従い用いられる他の触媒は、反応遮蔽剤たとえば塗膜のような反応において微性である物質あるいは有機錫ヘライド; バテフイン、錫粉アルコールまたはジメチルボリシロキサンのようなそれ自身既知の気泡調節剤; 領料; 染料; トライス-クロロエチルホスフニート、トリクロジルホスフニートまたはアンモニウムホスフニート、およびボリエヌフェートのようなそれ自身既知の遮蔽剤; 塗化および気泡安定剤、可塑剤、糊剤および調節パリウム、硅藻土、カーボンブラックまたは白墨のような充填剤。

本発明に従い用いられる表面活性添加剤、気泡安定剤、気泡調節剤、反応遮蔽剤、安定剤、調節剤、可塑剤、染料、充填剤および糊剤および調節物質の他の例およびその使用に関する詳細およびこれら添加剤の作用触媒は、ケンストットンフ・ハンドブック第7巻(Kunststoff-Handbuch, Volume VII, Vieweg-Höchtl, Carl-Hanser-Verlag, Munich 1966)のたとえば第103頁ないし第113頁に記載されている。

本発明に従い、該成分を、米国特許明細書第2,764,565号に記載のようを機械的装置をしづしづ用いる既知のワシ・ショットプレボリマーまたはセクプレボリマー法により、共に反応させる。本発明に従い用いられる處理装置に関する詳細もまた、クンストstoff-Handbuch, Volume VI, Vieweg-Hüchtl, Carl-Hanser-Verlag, München 1966) のたとえば第1/2/頁をいし第205頁に記載されている。

本発明の方法の好ましい変化においては、該成分は、例えば独國公開明細書第2,622,951号に記載の如き反応射出成形により処理される。

本発明に従い、投入製品を製造するための発泡反応は、しづしづ金型内で行なわれる。この方法では、該反応混合物を、アルミニウムのような金属あるいはエボキシド樹脂のようをプラスチック材料から作られる金型中に導入し、そして該金型内で焼成して成形品を製造する。金型内でのこの発泡処理は、表面より液滴状構造を有する製品を

（公開明細書第2/53086号を参照）。

気泡はまた、無論それ自体既知のプロツタホーミング法またはラミネータ法により製造してもよい。

次の実験例は本発明の方法を説明するのに役立つ。記載の数値は、特に表示がなければ通常部および重量百分率を表わす。

実験例 /

プレボリマー A

50重量%のトリレンジイソシアート（80%の2,4-および20%の3,6-異性体）の充填剤およびヒドラリンが分散している2/1/391/（セル）の液状ボリプロビレンオキサイドボリオール（独國公開明細書第2,530796号の実験例に従い製造した）を、36.5gのトリレンジイソシアート（20%の2,6-異性体）を用いて20℃で30分間プレボリマー化する。最終的に得られるインシアネット分子は、3.73重屈である。

プレボリマー B

特開昭53-14799(12)
製造するために行なわれ、あるいは圧縮スキンおよび海綿状コアを有する製品を製造するために行なわれる。本発明に従い、所要の成形は、気泡で金型を満たすのにもよどむ充分な発泡可能な反応混合物を導入するか、あるいは既成で金型を満たすのに必要であるより一層多い量の反応混合物を導入することにより得ることができる。第二の方策は、「過充電」（"overcharging"）、すなはちとえば米国特許明細書第3,784,949号および同第3,821,044号に開示されている処理として知られている。

シリニーン油のようをそれ自身既知のいわゆる表面用緩衝剤は、気泡が金型内で行なわれる場合しづしづ用いられるが、該方法はいわゆる内側用緩衝剤の助けにより、もし空むなら表面用緩衝剤と組合せて行なつてもよく、たとえば独國公開明細書第2,216,700号および同第2,307,587号に開示されている。

常温硬化ポーラーまた、本発明に従い製造される（英國特許明細書第1,163517号および該

2,00091/セル）の液状ボリプロビレンオキサイドボリオールを、プレボリマー A と同じイソシアネット 36.5g を用い、同じ条件下でプレボリマー化する。

本発明に従う方法

94.6g のプレボリマー A と 1/13g のプレボリマー B を共に 90℃で加熱し、それから 1/5トルルの氮気下に分段成形、該混合物中に入った空気を除去する。1.9.4g のギ・クロロ・3,5-ジアミノ-安息香酸イソブチルエステルを均質化するまで 30 秒間、次いで 0.39g のメタミンヘキサメチロールエーテルをさらに 30 秒以内攪拌しながら導入し、そして生じる混合物を 100℃に予熱した金型中に注ぐ。下記の性質を有するエラストマーが、ノゾムにて 2 時間加熱した結果られる：

引張り強度	(DIN 53504) 15.0 (MPa)
引張き時の伸び	(DIN 53504) 255 (%)
せん断強度	(DIN 53504) 430 (MPa)
シロアーリアクション	(DIN 53505) 89

弹性	(DIN 5351/2) 45 60
引張り伸び (%)	(DIN 53504) 8.28 (MPa)
永久伸び	(DIN 53504) 9 (0)

実施例 1

処理は実施例 1 に記載したと同じような処理であるが、メラミンヘキサメチロールニーテルの添加量は、反応混合物を 90 °C で加熱する前、即ち熟成段階の初期的に行なう。この場合、下記の性質を有するエラストマーが、他の点では同一の反応条件下で得られる：

引張り強度	(DIN 53504) 11.50 (MPa)
引張き時の伸び (%)	(DIN 53504) 177 (0)
寸法安定度	(DIN 53504) 310 (0)
ショアーハード度 A	(DIN 53505) 85
弾性	(DIN 5351/2) 43 (0)
引張り伸び (%)	(DIN 53504) 8.0 (MPa)
永久伸び	(DIN 53504) 19 (0)

実施例 2

処理は実施例 1 に記載したと同じような処理であるが、メラミンヘキサメチロールニーテルの量

特開昭53-14799 (13)
を 1/2 の倍量とする。下記の性質を有するエラストマーが得られる：

引張り強度	(DIN 53504) 14.0 (MPa)
引張き時の伸び (%)	(DIN 53504) 226 (0)
寸法安定度	(DIN 53504) 335 (0)
ショアーハード度 A	(DIN 53505) 88
弾性	(DIN 5351/2) 43 (0)
永久伸び	(DIN 53504) 8 (0)

実施例 3

処理は実施例 1 に記載したと同じような処理であるが、過当量のヒドロソジカルゼンアミドヘキサメチロールニーテルを架橋剤として用いる。下記の性質を有するエラストマーが得られる：

引張り強度	(DIN 53504) 15.2 (MPa)
引張き時の伸び (%)	(DIN 53504) 310 (0)
寸法安定度	(DIN 53504) 390 (0)
ショアーハード度 A	(DIN 53505) 90
弾性	(DIN 5351/2) 46 (0)
永久伸び	(DIN 53504) 9 (0)

実施例 4

処理は実施例 1 に記載したと同じような処理であるが、0.8% のメラミントリメチロールニーテルを架橋剤として用いる。下記の性質を有するエラストマーが得られる：

引張り強度	(DIN 53504) 13.2 (MPa)
引張き時の伸び (%)	(DIN 53504) 258 (0)
寸法安定度	(DIN 53504) 365 (0)
ショアーハード度 A	(DIN 53505) 89
弾性	(DIN 5351/2) 43 (0)

実施例 5

処理は実施例 1 に記載したと同じような処理であるが、用いる充填剤は日本公開第細書第 2324134 号、実施例 1 に記載されたアクリロビレンオキサイド中のアミノプラスチ分岐液である。それは 3 の多孔性含有量を有する。

0.6% のアセチレン・ビス・尿素・テトラメチロールニーテルを化学的架橋剤として添加する。

下記の性質を有するエラストマーが得られる：

引張り強度	(DIN 53504) 14.0 (MPa)
引張き時の伸び (%)	(DIN 53504) 310 (0)

寸法安定度	(DIN 53504) 330 (0)
ショアーハード度 A	(DIN 53505) 86
弾性	(DIN 5351/2) 47 (0)

実施例 6

(a) ポリエーテルの製造

出発物質として用いるトリメチロールプロパンへのアロビレンオキサイドの塗付加量、触媒量のナトリウムアルコートの存在下で行なう。次いで、該処理の第二の段階において、エチレンオキサイドの塗付加を行なう。該状態ポリエーテルは、第一ヒドロキシル基を含むしきつ約 3 のヒドロキシル基を有する。該ポリエーテルの粘度は 20 ℃ で 870 MPa である。

(b) アミノプラスチ分岐液の製造

60リットルのステンレススチール製容器を用い、上記のポリエーテル 26,500 g を容器中に導入し、そして攪拌しながら 50 °C で加熱する。該量の尿素を水流ポンプにより除去する。攪拌容器は、この目的のため空氣で繰り返しフッショニする。その後容器は再び排気し、下記の反応溶液

特許昭53-14799(14)

該分散液の含水量は0.08%H₂Oである。

熱反応性溶液の製造:

2/60部の尿素を29/30部の37%ホルムアルデヒド水溶液中に溶融で溶解する。この溶液に22/70部のメラミンおよび3/7%カルボニル酸液をさらに4/38%の部量加し、そして脱凝合物を60℃に煮沸しながら加熱する。3/6部の1規定(normal)水酸化ナトリウムを脱メラミン分散液に室温で添加する。反応温度をその後常温まで上昇させる。側で記載したボリエーテル2,000部をその後該溶液に添加し、そして容器を冷却する。次いで6ムモルの25%リン酸を該溶液に混ぜながら添加する。

(C) ホームの製造(本発明に従う方法)

3/80部の側に記載された分散液、2/20部の側に記載したボリエーテル、3/0部のメラミンヘキサメチロールエーテル、1/8部の水、1/2部のトリエチレンジアミン、5部のターメタルセルホウ、1/2部の締合オクトエート、0.9部の市販ボリエーテルボリシリコナサン安定剤および気

を反応温度が25℃に達するとすぐ添加し始めると該溶液は43~47℃および20~30トルで60分以内に容器中に導入する。溶液の水は、同時に急速に留出させなければならぬ。反応溶液添加後、容器は43~47℃でさらに一時封保存も、その後温度は47℃から100℃に上昇させさらに一時間、次いで100℃から40℃に上昇させさらに30分間保つ。容器は、その後この温度および真空(30トル)下で2時間保持する。

この時期の終りに、容器の内容物を100℃に冷却し、そして200部の35%アンモニア水の添加により中和する。同時に、熱アミノプラスチ結合物は、過剰のメチロール基が除抜される。容器の内容物は、100℃に加熱しさらに30分間真空下で速しく搅拌し、その後40℃で30分間搅拌する。搅拌は、その後温度が低下する間続ける。背栓を有する非常に細かいアミノプラスチ分散液(16%固体量)が得られる。該分散液の粘度は、約2000mPas/25℃である。分散粒子は、主に0.2mmと0.3mmの直径を有する。

泡の表面積を増大するための6部の市販シリコーン油を共に混合する。この混合物は、80%炭素のトリレンソリソシックホート(80%2,4-および20%2,6-異性体)と20%炭素の粗製4,4'-ジイソシアナトジフェニルエタンなどのインシアネット混合物の220部を添加し、そして該成分は高濃度搅拌の助けにより速しく混合する。生じる反応混合物を40℃に予めした40×40×12.5mmの金型金型中に沈め、そして該金型を立てて固める。外箱から金型に熱を供給しない。該成形器具を30分後取り去る。得られた高彈性泡膜充填ホームは下記の性質を有する:

(ASTM D /564-71に従い試験した)

総密度(Gross density)	4.12/g/cm ³
引張り強度	14.5KPa
熱空気熱成後の引張り	
強化繊維(190℃で22h)	+/-%
破断伸び	155%
代理人の氏名	川原田 勝
同	川原田 一